



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C09J 175/12, C08G 18/08</b> <b>C08G 18/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/23490</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 25. November 1993 (25.11.93)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/01096 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 5. Mai 1993 (05.05.93)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 15 648.3      13. Mai 1992 (13.05.92)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Neuer Weg 30, D-4005 Meerbusch 2 (DE). MAIER, Wolfgang [DE/DE]; Jülicher Straße 94, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). BERTHAUER, Harald [DE/DE]; Fichte- straße 6, D-4019 Monheim-Baumberg (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, FI, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> STORAGE-STABLE CONTACT ADHESIVE BASED ON AN AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSION OR SOLUTION  <b>(54) Bezeichnung:</b> LAGERSTABILER KONTAKTKLEBSTOFF AUF BASIS EINER WÄSSRIGEN DISPERSION ODER LÖSUNG EINES POLYURETHANS  <b>(57) Abstract</b> <p>A storage-stable contact adhesive based on an aqueous dispersion or solution of a cationically modified, alkoxy-silane-terminated polyurethane may be prepared by using the following basic components: isocyanate with functionality higher than 1, polyol, a tertiary amine compound with at least one group reactive to isocyanates in such a concentration that the polyurethane may be soluble or dispersible in water after being neutralized with acids, and alkoxy-silane. Compared with known contact adhesives based on an aqueous dispersion, this new contact adhesive has improved heat, initial, final and water resistances.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein lagerstabiler Kontaktklebstoff auf Basis einer wässrigen Dispersion oder Lösung eines kationisch modifizierten, Alkoxysilan-terminierten Polyurethans beschrieben, das unter Verwendung folgender Bausteine herstellbar ist: Isocyanat mit einer Funktionalität &gt; 1, Polyol, tertiäre Aminverbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe in einer solchen Konzentration, daß das Polyurethan nach Neutralisation mit Säuren in Wasser löslich oder dispergierbar ist, und Alkoxysilan. Verglichen mit bekannten Kontaktklebstoffen auf Basis einer wässrigen Dispersion ist der neue Kontaktklebstoff im Wärmestandvermögen und in den Anfangs-, End- und Wasserfestigkeiten besser.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

"Lagerstabiler Kontaktklebstoff auf Basis einer wäßrigen Dispersion  
oder Lösung eines Polyurethans"

Die Erfindung betrifft einen lagerstabilen Kontaktklebstoff auf Basis einer wäßrigen Dispersion oder Lösung eines Polyurethans sowie seine Herstellung.

Kontaktklebstoffe sind heute noch überwiegend lösungsmittelbasierte Klebstoffe, die in flüssiger Form auf beide zu verklebende Substrate aufgetragen werden und nach weitgehender Verdunstung des Lösungsmittels (Ablüftzeit), d.h. wenn die Klebstoff-Filme scheinbar trocken sind, für eine gewisse Zeit (offene Zeit) fähig sind, bei Druckeinwirkung in relativ kurzer Zeit zu einer hohen Anfangsfestigkeit (Sofortfestigkeit) zu führen. Diese Anfangs- oder auch Sofort-Festigkeiten nehmen im Laufe der Lagerung zu, bis nach Stunden oder Tagen die Endfestigkeiten erreicht werden. Die Kontaktklebstoffe können daher großflächig, ohne zusätzliche Fixierung der Substrate eingesetzt werden und sind wegen ihrer einzigartigen Eigenschaftskombination oftmals die einzige Möglichkeit, zwei großflächige undurchlässige Materialien mit Sofortfestigkeiten zu kleben.

Basispolymere sind überwiegend Polychloroprene, Nitril- oder Styrol/Butadien-Kautschuk und Polyurethane. Die Kontaktklebstoffe enthalten vielfach zusätzlich als sogenannte Tackifier klebrigmachende Harze wie Kolophonium-, Kohlenwasserstoff- oder Phenol-Harze. Wegen der Problematik von organischen Lösungsmitteln wird

versucht, die Kontaktklebstoffe verstärkt auf wäßrige Systeme umzustellen.

Wasserbasierte Kontaktklebstoffe sind dem Fachmann seit vielen Jahren bekannt. Sie sind aus Gründen des Umwelt- und Verbraucherschutzes willkommene Alternativen zu lösungsmittelbasierten Produkten. Das Festigkeitsspektrum wasserbasierter Kontaktklebstoffe liegt in der Regel deutlich niedriger als das analoger lösungsmittelbasierter Produkte. Das gilt insbesondere für die Wasserfestigkeit. Als Polymerbasis von wasserbasierten Kontaktklebstoffen kommen beispielsweise Naturkautschuk-Latices, Dispersionen aus Copolymerisaten des Vinylacetates, Polychloropren-Dispersionen, Acrylat-Dispersionen oder Polyvinylidenchlorid-Dispersionen in Frage. Dem Fachmann sind auch Polyurethan-Dispersionen bekannt, die durch Wärmeaktivierung ab ca. 50 °C kurzzeitig kontaktklebrig werden und die insbesondere für eine thermoaktivierbare Sohlenklebung an Schuhen eingesetzt werden. Derartige Klebstoffe besitzen meist eine niedrige Wärmestandfestigkeit (weniger als 70 °C). Darüber hinaus haben sie folgende Nachteile: Sie benötigen zusätzlich Geräte zur Wärmeaktivierung, können nicht auf beliebig großen Flächen eingesetzt werden und werden daher vom Handwerker nur bedingt akzeptiert.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen lagerstabilen Kontaktklebstoff auf Basis von wäßrigen Dispersionen oder Lösungen bereitzustellen, der nach praxisüblichen Ablüftungszeiten (15 bis 45 Minuten) und offenen Zeiten (15 bis 90 Minuten) zu hohen Anfangs- und Endfestigkeiten, verbunden mit einer ausreichend hohen Wärmestandfestigkeit ( $\geq 70$  °C), führt.

In der DE-OS 25 58 653 wird eine wäßrige Dispersion aus silanolhaltigem Polyurethan zur Erhöhung der öl- und

wasserabweisenden Wirkung eines porösen Substrates wie Textil oder Leder beschrieben. Daraus hergestellte Filme können in unübersichtlicher Weise zufällig auch klebrig sein. So wird im Beispiel 4 eine Polyurethan-Dispersion aus Toluoldiisocyanat, Polyoxypropylendiol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht  $M_n$  von 4 000, dem

Triethylaminsalz von  $\alpha$ -Bis(hydroxymethyl)propionsäure und dem Triethoxysilylpropylamin beschrieben. Die daraus gebildeten Filme sind weich und klebrig. Sie vermögen Glasplatten oder Kunststoff an Glas zu verbinden.

Die bekannten Dispersionen sind im allgemeinen bei Raumtemperatur und innerhalb eines pH-Bereiches von etwa 6,5 bis 9 stabil. Die Vernetzung wird durch saure und basische Katalysatoren erheblich beschleunigt. Vorteilhafterweise wird sie bei 75 bis 200 °C in 5 bis 60 Sekunden durchgeführt (siehe Seite 18, letzter Absatz bis Seite 19, erster Absatz).

Es handelt sich hierbei offensichtlich um einen Haftklebstoff, d.h. einen Klebstoff, der einseitig aufgetragen wird und zu einem permanentklebfähigen Film führt, auf dem ein zweites Substrat nach leichtem Anpreßdruck mit geringer Festigkeit haftet.

Die Lehre der DE-OS 25 58 653 wird in der EP 315 006 aufgegriffen und fortgeführt. Es wird darin eine lagerstabile, zu vernetzten Filmen aufrocknende wäßrige Lösung oder Dispersion von Alkoxysilan-Gruppen aufweisenden, kationisch modifizierten Polyurethanen beschrieben. Sie sind dann lagerfähig, wenn der pH-Wert einen Wert von 3 bis 6 aufweist. Der Gehalt an Alkoxysilan-Bindungen soll mindestens 1,3 Gew.-% betragen, berechnet als  $\text{SiO}_3$ . Die Dispersion führt zu harten und elastischen Beschichtungen. Sie ist insbesondere zur Lackherstellung geeignet (siehe Seite 8, Zeilen 1 bis 14). Von Klebrigkeit ist keine Rede, vielmehr ist für die

Lackformulierung unbedingt erforderlich, daß die Filme in kürzester Zeit kleb- und blockfrei sind, um z.B. Staubanhaftungen zu vermeiden.

Nach Abänderung und Auswahl von Merkmalen der oben dargestellten Lehren auf dem Gebiet der Beschichtungen wurde die kontaktklebrige Eigenschaft von wäßrigen Dispersionen oder Lösungen eines kationisch modifizierten, Alkoxysilan-terminierten Polyurethans entdeckt und als Grundlage für die Lösung der gestellten Aufgabe verwendet.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

Ein Kontaktklebstoff ist dann als lagerstabil anzusehen, wenn er bei Raumtemperatur (23 °C) nach 1 Jahr ohne merkliche Viskositäts- und Eigenschaftsänderungen vorliegt.

Geeignete Isocyanate (Baustein a) sind beliebige organische Verbindungen, die im Durchschnitt mehr als eine, insbesondere 2 Isocyanatgruppen aufweisen.

Vorzugsweise werden Diisocyanate  $Q(NCO)_2$  eingesetzt, wobei Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethyl, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylpropan(2,2), 1,4-Diisocyanato-benzol,

2,4-Diisocyanato-toluol, 2,6-Diisocyanato-toluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Bevorzugt werden aliphatische Diisocyanate, insbesondere m- und p-Tetramethylxylol-diisocyanat (TMXDI) und Isophoron-diisocyanat.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethanchemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate anteilig mitzuverwenden.

Unter dem Polyol b) ist eine Verbindung mit 2 oder mehr aliphatischen OH-Gruppen im Molekül zu verstehen. Für die beanspruchte Erfindung sind geeignet beliebige Polyether-, Polyester-, Polyetherester-, Polycarbonat- oder Polyacrylatpolyole des Molekulargewichtsbereichs 100 bis 8 000, vorzugsweise 500 bis 3 000 der aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Art. Beliebige Gemische derartiger Polyhydroxylverbindungen können ebenfalls verwendet werden. Vorzugsweise werden als Komponente b) Polyetherpolyole oder Polyesterpolyole des genannten Molekulargewichtsbereiches eingesetzt, insbesondere Polyetherpolyole, die im statistischen Mittel 2 bis 3 alkoholische Hydroxylgruppen aufweisen. Die Herstellung dieser Ausgangsmaterialien gehört zum bekannten Stand der Technik und ist beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane", Carl Hanser Verlag München (1966) Seiten 45 ff. beschrieben. Konkrete Beispiele für die Komponente b) sind Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polyethylenglykole sowie deren Mischpolymerisate. Es kommen auch Polyole mit Amino-Endgruppen in Frage. Das molare Verhältnis der Komponente a) zu der Komponente b), wobei in dieser Rechnung zu der Komponente b) auch die zur Dispergierung benötigten tertiäre Amingruppen enthaltenden

Bausteine hinzugezählt werden, beträgt 0,8 : 1 bis 1,8 : 1, bevorzugt 1,1 : 1 bis 1,6 : 1.

Als tertiäre Aminverbindungen c) eignen sich beliebige hydroxy- und/oder aminofunktionelle mono- und insbesondere bifunktionelle Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 88 bis 1 000, vorzugsweise 89 bis 300, mit tertiären Aminstickstoffatomen, deren tertiäre Stickstoffatome während oder nach Beendigung der Isocyanat-Polyadditionsreaktion durch Neutralisierung oder Quaternisierung zumindest teilweise in tertiäre bzw. quartäre Ammoniumgruppen überführt werden können. Hierzu gehören beispielsweise Verbindungen wie 2-(N,N-Dimethylamino)-ethylamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N-Ethyl-diisopropanolamin oder N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-perhydropyrazin, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, N-Methyl-bis(2-aminoethyl)-amin oder N,N',N"-Trimethyl-diethylentriamin, N,N-Dimethylaminoethanol, N,N-Diethylaminoethanol, 1-N,N-Diethylamino-2-aminoethan, 1-N,N-Diethylamino-3-aminopropan.

Die Menge der Komponente c) wird so bemessen, daß das Polyurethan in Wasser weiß dispergiert oder klar löslich ist. Vorzugsweise müssen in den Polyurethanen 2 bis 200, vorzugsweise 2 bis 100 pro 100 g Polyurethan an Ammoniumgruppen vorliegen.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Alkoxysilan-Verbindungen d) handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel  $X-Si(OR)_yH_z$ , wobei

y für 2 oder 3,

z für 1 oder 0,

H für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

X für einen organischen Rest

stehen, der mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppe, vorzugsweise eine Hydroxyl- oder primäre Aminogruppe, enthält, und

R für gleiche oder verschiedene Reste folgender Gruppe: Wasserstoff und vorzugsweise Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen.

Vorzugsweise steht R für Methyl- und/oder Ethylreste und X für einen 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl-, 2-(2-Hydroxyethoxy)-ethyl-, 2-(2-Aminoethylamino)-ethyl- oder 3-(3-Aminopropylamino)-propyl-Rest.

Beispiele für geeignete bzw. bevorzugt geeignete Ausgangsmaterialien d) sind

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ,  
 $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_3-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{HO}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ :  
 An die Stelle eines OR-Substituenten kann auch ein H oder ein Alkylrest von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> treten.

Die Alkoxysilane d) werden in einer solchen Menge mitverwendet, daß in den resultierenden Polyurethanen weniger als 3,0, vorzugsweise 0,1 bis 1,3 Gew.-% - berechnet als SiO<sub>3</sub> und bezogen auf das Polyurethangewicht - eingebaut werden.

Es kann auch ein Kettenverlängerungsmittel (Baustein e) in einer Konzentration von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan-Gewicht mitverwendet werden. Dabei handelt es sich entweder um organische, vorzugsweise 2- und/oder 3-wertige und insbesondere 2-wertige Polyhydroxyverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 399, vorzugsweise 62 bis 250, oder um aminische oder hydrazinische Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 399, vorzugsweise 60 bis 250.

Zu den erstgenannten Vertretern der Aufbaukomponente e) gehören beispielsweise einfache, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Propandiol-(1,3), Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Trimethylolpropan oder Glycerin. Auch niedermolekulare Polyesterdiole wie z.B. Adipinsäure-bis-(hydroxyethyl)-ester oder niedermolekulare, Ethergruppen aufweisende Diole wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol oder Tetrapropylenglykol können als Aufbaukomponente e) mitverwendet werden. Auch Carboxylgruppen-tragende und Sulfonsäuregruppen-haltige Bausteine können eventuell bis zu einer Konzentration von max. 3 Gew.-% als Aufbaukomponente mitverwendet werden. Ein bevorzugter Vertreter ist die Dimethylolpropionsäure.

Zu den letztgenannten Verbindungen gehören beispielsweise Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA) 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 1,4-Diamino-cyclohexan, 1,2-Diamino-propan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Aminosäurehydrazide wie z.B. 2-Aminoessigsäure-hydrazid oder Bis-hydrazide wie z.B. Bernsteinsäure-bis-hydrazid.

Insbesondere die aminischen bzw. hydrazinischen Kettenverlängerungsmittel, die keinen tert. Stickstoff aufweisen, können beim

erfindungsgemäßen Verfahren auch in blockierter Form, d.h. in Form der entsprechenden Ketimine (DE-AS 27 25 589) Ketazine (DE-OS 28 11 148, US-PS 4 269 748) oder Aminsalze (US-PS 4 292 226) zum Einsatz gelangen. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise gemäß DE-OS 27 32 131 bzw. US-PS 4 192 937 zum Einsatz gelangen, stellen verkappte Diamine dar, die beim erfindungsgemäßen Verfahren in Analogie zu den genannten Vorveröffentlichungen zur Kettenverlängerung der NCO-Prepolymeren eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Diamine werden diese im allgemeinen mit den NCO-Prepolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß intermediär hydrolytisch die entsprechenden Diamine freigesetzt werden. Nach diesem Weg könnten auch direkt die Diamine oder Polyamine dem Wasser zugesetzt werden.

Weitere Vertreter von beim erfindungsgemäßen Verfahren als Aufbaukomponenten e) einzusetzenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32 bis 42 und Seiten 44 bis 54 und Band II, 1964, Seiten 5 bis 6 und 198 bis 199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45 bis 71, beschrieben.

Die Mitverwendung von im Sinne der Isocyanat-Polyadditionsreaktion tri- oder höherfunktionellen Verbindungen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen in geringen Anteilen zur Erzielung eines gewissen Verzweigungsgrades ist ebenso möglich wie die bereits erwähnte mögliche Mitverwendung von tri- oder höherfunktionellen Polyisocyanaten zum gleichen Zweck. Auch einwertige Alkohole wie z.B. n-Butanol oder n-Dodecanol und Stearylalkohol können in geringen Mengen mitverwendet werden.

Vorzugsweise werden als Kettenverlängerungsmittel Wasser, Diole und Triole mit niedrigem Molekulargewicht von bis zu 399 eingesetzt.

Die tertiäre Aminverbindung c) wird mit anorganischen oder organischen Säuren umgesetzt, so daß sich ein pH-Wert im Bereich von 2,5 bis weniger als 6,5 einstellt. Prinzipiell sind dafür alle Substanzen geeignet, die nach dieser Neutralisationsreaktion in der Lage sind, mit dem tertiären Amin Salze zu bilden. Besonders geeignet sind Säuren, z.B. Salzsäure, Essigsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure oder Phosphorsäure. Vorzugsweise werden CO<sub>2</sub> (Kohlensäure), Ameisensäure, Essigsäure oder Salzsäure eingesetzt. Es können auch sauer wirkende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Anhydride.

Der Kontaktklebstoff kann zweckmäßigerweise bis zu 30 % Hilfsmittel enthalten, z.B. klebrigmachende Harze wie Kolophonium-, Kohlenwasserstoff- oder Phenol-Harze, insbesondere Koniferenharze (Kolophonium) und deren durch Disproportionierung, Hydrierung, Addition, Veresterung und Polymerisation gewonnenen Umwandlungsprodukte, Cumaron-Indenharze, Terpenharze, Furanharze, Ketonharze (wie Acetonphenonharze, Cyclohexonharze), Polyamidharze, Terpenphenolharze, Alkylphenolharze, Kohlenwasserstoffharze. Statt fertiger Harzdispersionen können auch die genannten Harze durch Schmelzemulgierung mit Hilfe der unter A) genannten Polyurethane mit oder ohne weitere Emulgatoren in Dispersion überführt werden. Die Harze können aber auch vor der Dispergierung direkt ins Prepolymer eingearbeitet werden. Es können auch bis zu 25 Gew.-% an folgenden Dispersionen zugesetzt werden: Homo- und Copolymerisate aus Vinylacetat mit insbesondere Ethylen als Comonomeren, Homo- und Copolymerisate aus Acrylaten mit insbesondere Styrol und

Vinylacetat als Comonomeren, Homo- und Copolymerisate aus Styrol mit insbesondere Butadien als Comonomeren und Polychloropren.

Weitere, für Dispersionen typische Zusatzstoffe sind z.B. Konservierungsmittel, Alterungs- und Lichtschutzmittel, inerte Füllmaterialien usw..

Der erfindungsgemäße Kontaktklebstoff kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Zweckmäßig ist es jedoch, ihn in folgenden Stufen herzustellen:

- A) Umsetzung des Isocyanats a) mit den Polyolen b) und der tertiären Aminverbindung c) zu einem Polyurethan-Prepolymeren mit überschüssigen NCO-Gruppen,
- B) Umsetzung aller oder nur eines Teiles der NCO-Gruppen des Prepolymeren mit den Alkoxysilanen d),
- C) Überführung des Alkoxysilan-terminierten und eventuell gleichzeitig NCO-terminierten Prepolymeren in die wäßrige Phase durch Zusatz von Wasser, das zusätzlich ein aminisches Kettenverlängerungsmittel e) enthalten kann, sowie
- D) Einstellung des pH-Wertes durch Zusatz der Säuren f) bis zu einem pH-Wert zwischen 2,5 und weniger als 6,5, wobei die Säure im Wasser schon von Anfang an enthalten sein kann oder eventuell dem Prepolymer vor der Dispergierung mitgegeben wird.

Die Umsetzung des Isocyanats A) kann in Gegenwart eines organischen, mit Wasser mischbaren inerten Lösungsmittels, wie z.B. Aceton oder N-Methylpyrrolidon erfolgen. Es wird dann destillativ nach Überführung in die wäßrige Phase C) entfernt. Vorteilhafterweise wird das Prepolymere jedoch ohne Lösungsmittel hergestellt. Die Temperatur der Umsetzung A) liegt im allgemeinen bei 5 bis 160 °C, vorzugsweise bei 50 bis 120 °C.

Das Prepolymere mit NCO-Gruppen wird mit dem Alkoxysilan bei 50 bis 120 °C ganz oder teilweise umgesetzt. Vorzugsweise werden die NCO-Gruppen nur teilweise mit den Alkoxysilanen umgesetzt, zum anderen Teil mit Kettenverlängerungsmitteln, insbesondere mit Wasser.

Die Überführung des Alkoxysilan-terminiertem Prepolymeren in die wäßrige Phase (Stufe C) erfolgt im allgemeinen zwischen 20 und 100 °C. Es wird soviel Wasser verwendet, daß eine 10- bis 60-, vorzugsweise 20- bis 50-gewichtsprozentige Lösung bzw. Dispersion der Polyurethane erhalten wird. Das Wasser kann ein Kettenverlängerungsmittel e) sowie die benötigte Menge an Säuren f) enthalten. Vorteilhafterweise wird zum Schluß der gewünschte pH-Wert eingestellt.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen ist nicht auf das erfindungsgemäße Verfahren beschränkt, welches lediglich den bevorzugten Weg zu den erfindungsgemäßen Produkten darstellt. So wäre es beispielsweise auch möglich, die in den NCO-Prepolymeren vorliegenden tert. Aminogruppen zunächst durch Quaternierung zumindest teilweise in Ammoniumgruppen zu überführen oder anstelle von tertiäre Aminstickstoffatome aufweisenden Aufbaukomponenten c) analoge, bereits Ammoniumgruppen aufweisende Aufbaukomponenten bei der Herstellung der NCO-Prepolymeren einzusetzen. Auch in einem solchen Falle lägen letztendlich Polyurethane vor, die den obengemachten Angaben bezüglich ihres Gehalts an Ammoniumgruppen entsprechen. Der Begriff "Ammoniumgruppen" steht daher stellvertretend für ternäre Ammoniumgruppen, wie sie durch Neutralisation eines tertiärenamins mit einer Säure entstehen und für quaternäre Ammoniumgruppen, wie sie durch Alkylierung einer tertiären Aminogruppe erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Lösungen oder Dispersionen des kationisch modifizierten, Alkoxysilan-terminierten Polyurethans können als solche unmittelbar zum Verkleben beliebiger organischer oder anorganischer Substrate eingesetzt werden. Vorzugsweise werden ihnen jedoch noch bis zu 30 % Hilfsmittel zugemischt, z.B. Licht- und Alterungsschutzmittel, Konservierungsmittel, Harze oder Harzdispersionen und Anteile anderer nicht kontaktklebriger Dispersionen.

Der erfindungsgemäße Kontaktklebstoff kann wie üblich verwendet werden (siehe z.B. Habenicht "Kleben", Springer Verlag, 1986), d.h. die wäßrige Dispersion wird auf beide zu verbindenden Substrate aufgetragen. Nun wird das Wasser entfernt, sei es durch Verdunsten und/oder durch Aufsaugen in die Werkstoffe. Je nach Feststoffgehalt und klimatischen Bedingungen ist hierfür eine Ablüftzeit (= Mindesttrockenzeit) von 10 bis 45 Minuten notwendig. Werden die Füge Teile innerhalb dieser Zeit zusammengepreßt, so erhält man eine Verklebung mit nur sehr geringer Festigkeit bzw. die Teile rutschen sogar auseinander. Nach dieser Mindesttrockenzeit steigt die Festigkeit beim Zusammenpressen der Substrate zunächst sprunghaft an, verringert sich dann aber wieder stark auf nahezu unbedeutende Werte am Ende der Zeit (= Kontaktklebezeit). Nach dieser maximalen Trockenzeit (Summe aus Ablüftzeit und Kontaktklebezeit) wird nur eine geringe oder gar keine Festigkeit erhalten.

Bei einem Kontaktklebstoff ist es also wichtig, den zeitlichen Ablauf der Kontaktklebezeit genau einzuhalten. Das ist einer der Gründe, weshalb die Entdeckung der kontaktklebrigen Eigenschaften von Alkoxysilan-terminierten, ionisch modifizierten Polyurethan-Dispersionen überraschte. Um sie festzustellen, mußten beide Substratteile damit behandelt werden. Außerdem mußten scheinbar trockene Klebstoff-Filme zusammengepreßt werden. Vor allem mußte aber

die Dispersion so modifiziert werden, daß eine Autohäsion möglich ist.

Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Kontaktklebstoffe gegenüber herkömmlichen wasserbasierten Kontaktklebstoffen wird durch folgende Messungen belegt:

A 1. Wasserfestigkeit

Dabei werden getrocknete Klebstoff-Filme (Dicke: 0,3 mm) nach 7 Tagen Trocknungszeit bei Raumtemperatur im Wasser 48 Stunden gelagert und visuell und manuell begutachtet.

A 2. Wärmestandfestigkeit

Buchenholzprüfkörper ( $10 \times 2 \times 0,5 \text{ cm}^3$ ) werden 1 cm überlappt ( $2 \text{ cm}^2$ ), nach 3 Tagen mit 1 kg belastet und alle 3 Stunden die Temperatur um  $10^\circ \text{C}$  erhöht (Start  $30^\circ \text{C}$ ). Die Temperatur, bei der die Prüfkörper nach der Belastung widerstehen, wird als Wärmestandfestigkeit bezeichnet.

A 3. Die Anfangsfestigkeit

Die Anfangsfestigkeit wird nach einer Ablüftezeit von 30 min ( $23^\circ \text{C}$ , 50 % relativer Luftfeuchte) durch Verpressen von Buchensperrholzprüfkörpern ( $10 \times 5 \times 0,5 \text{ cm}^3$ ) mit einer Überlappungsfläche von  $10 \text{ cm}^2$  und einem Anpreßdruck von  $0,5 \text{ N/mm}^2$  (20 Sekunden) 2 Minuten nach dem Pressen in einer Reißmaschine bestimmt.

Die Kontaktklebstoffe wurden folgendermaßen charakterisiert:

B 1. Die Lagerstabilität wird nach folgender Methode bestimmt. Verfolgung der Viskosität eingelagerter Proben bei  $23^\circ \text{C}$  und  $40^\circ \text{C}$  über 3 bis 6 Monate, Abweichung von weniger als 25 % (bezogen auf die Ausgangsviskosität) gelten als lagerfähig nach 3 bis 6 Monaten.

B 2. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wird elementar-analytisch anhand des Si-Gehaltes berechnet bzw. direkt aus den eingesetzten Mengen Alkoxysilan berechnet.

B 3. Die Konzentration der tertiären Amingruppen läßt sich über den Einsatz der tertiären Amingruppen tragender Bausteine ableiten.

B 4. Nach erfolgter Prepolymerreaktion wird der noch vorhandene Rest-NCO-Gehalt als 100 % bezeichnet. Die anschließende Umsetzung mit dem Alkoxysilanen reduziert diesen Gehalt um einen gewissen Prozentsatz. Der danach noch vorliegende Rest-NCO-Gehalt kann zur Kettenverlängerung im Wasser genutzt werden.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele näher erläutert:

C 1. Herstellung der Klebstoffe:

Die Polyole, die Dihydroxy- bzw. Diaminoaminverbindungen und die Diisocyanate werden bei 70 bis 90 °C solange umgesetzt, bis der theoretische Rest-NCO-Gehalt erreicht ist. Lösemittel können zur Viskositätsreduzierung zugesetzt werden. Anschließend erfolgt eine Umsetzung der Alkoxysilanbausteine mit einem Teil der noch vorhandenen Rest-NCO-Gruppen, bis der dann noch mögliche Rest-NCO-Gehalt erreicht ist. Anschließend erfolgt bei dieser Temperatur von 40 bis 70 °C die Dispergierung in Wasser, dem die zur Neutralisation erforderliche Menge an Säure zugegeben wurde. Aminische Kettenverlängerer können eventuell an dieser Stelle zugegeben werden. Nach einer Nachrührzeit von ca. 1 Std. bei 60 °C ist die Dispergierung abgeschlossen. Die konkreten Daten zu dieser allgemeinen Vorschrift sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

## C 2. Verklebungen:

Die Prüfkörper (10 x 5 x 0,5 cm) werden mit dem Klebstoff so eingestrichen, daß ein ca. 0,4 mm dicker Naßfilm entsteht. Nach ca. 30 bis 40 min Ablüftezeit bei 23 °C / 50 % relativer Luftfeuchte erfolgt die Verpressung mit einer Überlappung von 2 cm (10 cm<sup>2</sup>) und einem Anpreßdruck von 0,5 N/mm<sup>2</sup>.

## C 3. Messungen:

Sofortfestigkeiten werden unmittelbar nach der Verklebung (ca. 2 min danach) und Endfestigkeiten nach 3 Tagen mittels einer Prüfmaschine (Zwick) bestimmt. Schälwerte werden mittels 90 ° Schälung bei gleichem Anpreßdruck an Streifen (20 x 2 x 0,5 cm<sup>3</sup>) bestimmt. Die konkreten Meßergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

## C 4. Ergebnisse:

Ein Vergleich der erfindungsgemäßen Beispiele M 1, M 2, M 3 und M 5 mit den übrigen Beispielen zeigt, daß die Wasserfestigkeit gegenüber herkömmlichen wasserbasierten Kontaktklebstoffen (M0) in jedem Fall und die Wärmestandfestigkeit in allen Fällen außer M 1 verbessert wurde und daß die Anfangs-, End- und Schälfestigkeiten gleich gut (M 5) oder besser (M 1, M 2, M 3) sind.

Tabelle 1: Komponenten der Zusammensetzung

	M 0	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7
Polychloropren-Basis	ja	nein	ja	nein	ja	nein	ja	nein
Polyurethan-Basis	nein	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
IPDI [val]	/	1,2	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9	0,3
TMXDI [val]	/	/	/	0,2	0,2	0,4	0,4	1,0
PTHF 1000 [val]	/	0,46	0,46	0,4	0,4	0,1	0,1	0,5
PTHF 650 [val]	/	/	/	/	/	0,1	0,1	0,1
PPG 1000 [val]	/	/	/	0,06	0,06	0,4	0,4	0,2
AMMO [val]	/	0,013	0,5	/	/	0,1	0,2	0,05
AMEO [val]	/	/	/	0,05	/	/	/	/
SiO <sub>3</sub> [Gew.-%]	/	0,24	0,96	0,96	/	1,92	3,84	0,96
Essigsäure	/	/	/	/	/	0,4	0,4	/
N-Methyldiethanolamin	/	0,55	0,54	0,54	0,54	0,4	0,4	/
Ameisensäure	/	0,60	0,50	0,54	0,54	/	/	/
DMPA [val]	/	/	/	/	/	/	/	0,2
NaOH [val]	/	/	/	/	/	/	/	0,2
Festkörpergehalt	55 %	40 %	41 %	40 %	39 %	36 %	37 %	/
pH-Wert	10,5	3,5	5,0	4,5	4,5	5,0	5,0	7,5

Tabelle 2: Meßergebnisse

	M0	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7x
Wärmeestandfestigkeit	80 °C	50 °C	120 °C	120 °C	40 °C	120 °C	120 °C	-
Wasserfestigkeit <sup>xxx</sup>	+/-	+	++	++	-	++	+++	-
Anfangsfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]								
an Holz/Holz	0,5	0,6	0,7	0,8	0,3	0,6	0,3	-
an Holz/PVC	0,5	0,6	0,7	0,7	0,2	0,4	0,2	-
Endfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ] <sup>xx</sup>								
an Holz/Holz	1,5	2,5	3,5	3,1	0,5	1,4	0,7	-
an Holz/PVC	1,0	2,0	2,5	2,3	0,4	1,4	0,6	-
Schälfestigkeit an Leder/Holz [N/cm]	18	18	22	25	5	18	7	
Lagerstabilität		gut	gut	gut	gut	gut	gut	nein

x Koagulierte während der Dispergierung

xx Die Endfestigkeit wird analog zur Anfangsfestigkeit bestimmt, außer daß der Probekörper nicht 2 Minuten, sondern 3 Tage lagert.

xxx Wasserfestigkeit nach 48 h Lagerung des Films in Wasser bei 23 °C

+++ = ohne optische und mechanische Änderungen

++ = Filme geringfügig an Transparenz verloren, relativ gute mechanische Eigenschaften

+ = Filme weiß angelaufen, Mechanik deutlich verschlechtert

- = Filme im Wasser weitgehend aufgelöst

Anmerkungen zur Tab. 1

IPDI = Isophorondiisocyanat  
TMXDI = Tetramethylxyloldiisocyanat  
PTHF<sup>+)</sup>  = Polytetrahydrofuran  
PPG<sup>+)</sup>  = Polypropylenglykol  
AMMO = Aminopropyltrimethoxysilan  
AMEO = Aminopropyltriethoxysilan

<sup>+)</sup>  die beigefügte Zahl beschreibt das mittlere Molekulargewicht

Patentansprüche

1. Lagerstabiler Kontaktklebstoff auf Basis einer wäßrigen Dispersion oder Lösung eines kationisch modifizierten, Alkoxysilan-terminierten Polyurethans, das unter Verwendung folgender Bausteine herstellbar ist:
  - a) Isocyanat mit einer Funktionalität  $> 1$ ,
  - b) Polyol,
  - c) tertiäre Aminverbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe in einer solchen Konzentration, daß das Polyurethan nach Neutralisation mit Säuren in Wasser löslich oder dispergierbar ist,
  - d) Alkoxysilan der allgemeinen Formel  $X-Si(-OR)_yH_z$ ,  
wobei  
y für 2 oder 3,  
z für 1 oder 0,  
H = Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,  
X für einen organischen Rest steht, der mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppe enthält, und  
R für gleiche oder verschiedene Reste folgender Gruppe:  
Wasserstoff und Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,  
in einer Konzentration von weniger als 3,0 Gewichtsprozent, gerechnet als  $SiO_3$  und bezogen auf das Polyurethan-Gewicht,
  - e) 0 bis 20 Gew.-% Kettenverlängerungsmittel, bezogen auf das Polyurethan-Gewicht, sowie
  - f) anorganische oder organische Säuren zur Einstellung des pH-Wertes im Bereich von 2,5 bis weniger als 6,5.
2. Kontaktklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Isocyanate mit einer Funktionalität von 2, insbesondere aliphatische Diisocyanate, z.B. Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI) oder Isophorondiisocyanat.

3. Kontaktklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Polyole mit Polyester- und Polyether-Segmenten, insbesondere mit durchschnittlichen Molekular-Gewichten  $MG_n$  von 100 bis 8 000, wobei Polyether-Polyole bevorzugt werden.
4. Kontaktklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Konzentration der tertiären Aminverbindung zwischen 2 und 200 Milliäquivalenten pro 100 g Polyurethan.
5. Kontaktklebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxysilankonzentration zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-% liegt, berechnet als  $SiO_3$  und bezogen auf das Polyurethan-Gewicht, bevorzugt zwischen 0,1 und 1,3 %.
6. Kontaktklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Kettenverlängerungsmittel aus folgender Gruppe: Wasser, Diole und Triole mit niedrigem Molekulargewicht von  $\leq 399$ .
7. Kontaktklebstoff nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung folgender Säuren: Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und/oder Salzsäure, insbesondere durch die Verwendung von Ameisensäure.
8. Herstellung des Kontaktklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch
  - A) die Umsetzung des Isocyanats a) mit dem Polyol b) und der tertiären Aminverbindung c) zu einem Polyurethan-Prepolymeren mit überschüssigen NCO-Gruppen,
  - B) Umsetzung der NCO-Gruppen des Prepolymeren mit den Alkoxysilanen d),

- C) Überführung des Alkoxysilan-terminierten Prepolymeren in die wäßrige Phase durch Zusatz von Wasser, das zusätzlich ein Kettenverlängerungsmittel e) enthalten kann, sowie
- D) Einstellung des pH-Wertes durch Zusatz der Säuren f) bis zu einem pH-Wert zwischen 2,5 und weniger als 6,5.

9. Herstellung nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch die Umsetzung des Isocyanats A) in Abwesenheit eines organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels.
10. Herstellung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-Gruppen des Prepolymeren teilweise mit Alkoxysilanen und teilweise mit Wasser oder anderen Kettenverlängerungsmitteln umgesetzt werden.
11. Lagerstabile wäßrige Dispersion oder Lösung eines kationisch modifizierten Alkoxysilan-terminierten Polyurethans, das unter Verwendung der Bausteine gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 herstellbar ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/01096

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC<sup>5</sup> C09J175/12; C08G18/08; C08G18/12  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>5</sup> C09J; C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP,A,0 163 214 (PPG INDUSTRIES) 4 December 1985 see claims 1,2,5,8,12,24,27,30 see page 1, line 10 - line 15 see page 11, line 25 - line 26 see page 13, line 8 - page 14, line 25 see page 15, line 27 - page 16, line 6 see page 18, line 34 - page 19, line 8</p> <p>--- ./..</p>	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 1993 (20.07.93)

Date of mailing of the international search report

09 August 1993 (09.08.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01096

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP,A,0 315 006 (BAYER)  10 May 1989  cited in the application  see claims 1-4  see page 4, line 10 - page 5, line 11  see page 6, line 42 - page 7, line 30</p>	11
A	<p>US,A,3 887 757 (E. STONE ET AL.)  3 June 1975  see claims 1-4  see column 3, line 30 - line 55</p>	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301096  
SA 73429

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

20/07/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0163214	04-12-85	US-A- 4582873	15-04-86
		US-A- 4567228	28-01-86
		CA-A- 1248679	10-01-89
		DE-A- 3583822	26-09-91
		JP-B- 5007407	28-01-93
		JP-A- 60255817	17-12-85
EP-A-0315006	10-05-89	DE-A- 3737245	18-05-89
		DE-A- 3877133	11-02-93
		JP-A- 1141911	02-06-89
		US-A- 5041494	20-08-91
US-A-3887757	03-06-75	None	

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C09J175/12; C08G18/08; C08G18/12		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09J ; C08G	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP,A,0 163 214 (PPG INDUSTRIES) 4. Dezember 1985 siehe Ansprüche 1,2,5,8,12,24,27,30 siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 15 siehe Seite 11, Zeile 25 - Zeile 26 siehe Seite 13, Zeile 8 - Seite 14, Zeile 25 siehe Seite 15, Zeile 27 - Seite 16, Zeile 6 siehe Seite 18, Zeile 34 - Seite 19, Zeile 8 --- -/--	1-11
<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. JULI 1993		09.08.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten VAN PUymbroECK M. A.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 315 006 (BAYER) 10. Mai 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 4, Zeile 10 - Seite 5, Zeile 11 siehe Seite 6, Zeile 42 - Seite 7, Zeile 30 ---	11
A	US,A,3 887 757 (E. STONE ET AL.) 3. Juni 1975 siehe Ansprüche 1-4 siehe Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 55 -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301096  
SA 73429

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20/07/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0163214	04-12-85	US-A- 4582873	15-04-86
		US-A- 4567228	28-01-86
		CA-A- 1248679	10-01-89
		DE-A- 3583822	26-09-91
		JP-B- 5007407	28-01-93
		JP-A- 60255817	17-12-85
EP-A-0315006	10-05-89	DE-A- 3737245	18-05-89
		DE-A- 3877133	11-02-93
		JP-A- 1141911	02-06-89
		US-A- 5041494	20-08-91
US-A-3887757	03-06-75	Keine	